

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09067494 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 03 . 97**

(51) Int. Cl

C08L 27/16

(21) Application number: **07246659**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(22) Date of filing: **31 . 08 . 95**

(72) Inventor: **WADA KATSURO**

**(54) COLD-RESISTANT FLUORORUBBER
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of giving a cured rubber excellent in cold resistance and heat deterioration resistance as well as oil resistance, heat resistance and mechanical strength characteristics.

SOLUTION: This fluororubber composition comprises

20-80wt.% of a nitrile group-contg. highly saturated copolymer rubber and 80-20wt.% of a fluororubber composed of (i) 4-80mol% of vinylidene fluoride unit, (ii) \leq 40mol% of at least one kind of unit selected from hexafluoropropylene, perfluoroalkyl vinyl ether, hydropentafluoropropylene and chlorotrifluoroethylene, (iii) 1-35mol% of a 2-4C olefin unit, and (iv) 0-60mol% of tetrafluoroethylene unit.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-67494

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 L 27/16

識別記号

L G G

庁内整理番号

F I

C 0 8 L 27/16

技術表示箇所

L G G

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-246659

(22) 出願日

平成7年(1995)8月31日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 和田 克郎

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河総合ビル日本ゼオン株式会社内

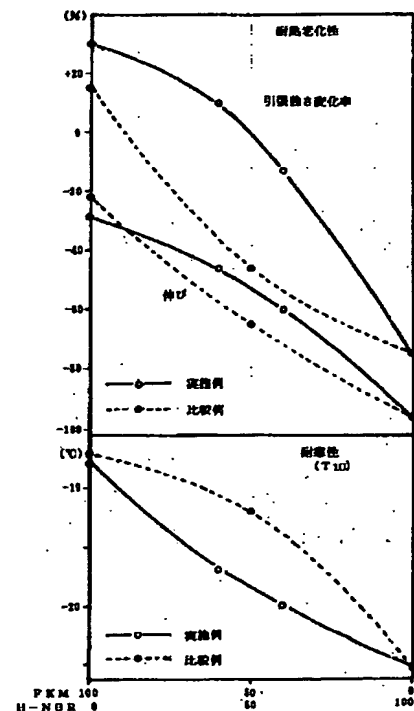
(74) 代理人 弁理士 内田 幸男

(54) 【発明の名称】 耐寒性フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐油性、耐熱性、強度特性などとともに、優れた耐寒性および耐熱老化性を有する加硫ゴムを生成するゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム20～80重量%と、(i) フッ化ビニリデン単位4～80モル%、(ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種40モル%以下、(iii) C_{2-4} オレフィン単位1～35モル%、(iv) テトラフルオロエチレン単位0～60モル%からなるフッ素ゴム80～20重量%とからなるゴム組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヨウ素価が 120 以下のニトリル基含有 *

- (i) フッ化ビニリデン単位 4~80 モル%
- (ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位 40 モル%以下
- (iii) 2~4 個の炭素原子を有するオレフィン単位 1~35 モル%
- (iv) テトラフルオロエチレン単位 0~60 モル%

からなるフッ素ゴム 80~20 重量%とからなることを特徴とする耐寒性フッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素ゴムとニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとからなる耐寒性に優れたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ニトリル基含有不飽和共重合体ゴム（例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体）は良好な耐油性および耐熱性を有しており、また、フッ素ゴム（例えば、テトラフルオロエチレン/プロピレンまたはパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル共重合体ゴム、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル共重合体ゴムまたはペンタフルオロプロピレン共重合体ゴムなど）は良好な耐熱性、耐油性および耐化学薬品性を有している。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムの特性を活用するため両ゴムをブレンドすることが提案されている。

【0003】しかしながら、上記両ゴムのブレンドは、概して強度特性が満足できるものではなく、特に両ゴムの共通の加硫系である有機過酸化物を用いた場合にも常温での強度特性が満足できるものではなかった。ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとのブレンドの強度特性が低いという課題を解決するために、ニトリル※

- (i) フッ化ビニリデン単位 4~80 モル%
- (ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位 40 モル%以下
- (iii) 2~4 個の炭素原子を有するオレフィン単位 1~35 モル%
- (iv) テトラフルオロエチレン単位 0~60 モル%

（上記 (i) ~ (iv) は、それぞれ共重合に用いた単量体から導かれる単位を示す）からなるフッ素ゴム 80~20 重量%とからなることを特徴とする耐寒性フッ素ゴム組成物によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の耐寒性フッ素ゴム組成物について詳細に説明する。

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム

本発明で用いるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとしては、ニトリル基を含有する炭化水素ゴムであって、ヨ

* 高飽和共重合体ゴム 20~80 重量%と、

※ル基含有不飽和共重合体ゴムに代えて、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水素化物）を用い、これとフッ素ゴムとをブレンドすることが提案されている（特開昭 61-62538）。このようなニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとからなるゴム組成物は良好な耐油性、耐熱性、強度特性を有するため、主として自動車部品材料として用いられている。

【0004】近年、自動車部品としては、低温から高温までその使用可能温度の広いものが要望されているが、上記のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとのブレンドは耐寒性が十分でないため、低温使用材料としての要望に十分応えるものとはいえない。また、耐熱老化性も満足できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとからなるゴム組成物が有する課題を解決し、良好な耐油性、耐熱性、強度特性を有するとともに、特に耐寒性および耐熱老化性に優れたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとからなるゴム組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、ヨウ素価が 120 以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 20~80 重量%と、

4~80 モル%

ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ば

40 モル%以下

2~4 個の炭素原子を有するオレフィン単位 1~35 モル%

0~60 モル%

ウ素価が 120 以下のものが用いられる。ヨウ素価が 120 を超えると満足すべき強度特性が得られない。好ましいヨウ素価は 0~100、さらに好ましくは 0~80 である。

【0008】本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとしては、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムの共役ジエン単位部分を水素化したもの；不飽和ニトリル-共役ジエン-エチレン性不飽和モノマー三元共重合体ゴムおよびこのゴムの共役ジエン単位部分を水素化したもの；不飽和ニトリル-エチレン性不飽和モ

ノマー系共重合体ゴムなどが挙げられる。

【0009】上記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、通常の重合方法および通常の水素化方法を用いることにより得られるが、ゴムの製造方法自体は格別制限されるものではない。上記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造するために使用される単量体としては以下のものが例示される。すなわち、不飽和ニトリルとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。エチレン性不飽和モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸およびその塩；メチルアクリレート、ブチルアクリレートのような前記カルボン酸のアルキルエステル；メトキシアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートのような前記不飽和カルボン酸のアルコシアルキルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミドのようなN-置換（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。不飽和ニトリル-エチレン性不飽和単量体系共重合体ゴムにおいては、該不飽和単量体の一部をビニルノルボルネン；ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンのような非共役ジエンで置換して共重合させたものでもよい。

【0010】本発明で使用するニトリル基含有高飽和*

- | | |
|--|----------|
| (i) フッ化ビニリデン単位 | 4~80モル% |
| (ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位 | 12~40モル% |
| (iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位 | 1~35モル% |
| (iv) テトラフルオロエチレン単位 | 60モル%以下 |

上記のフッ素ゴムは、主要成分としてフッ化ビニリデン単位を含むことと、2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位を含むことを主特徴としている。

【0013】上記の組成を有するフッ素ゴムとしては、特開平6-122729に記載される下記組成（I）を有するフッ素ゴム（以下、フッ素ゴム（I）という）組成（I）

- (i) フッ化ビニリデン単位：4~75モル%、好ましくは10~70モル%、より好ましくは20~70モル%
- (ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位：12~40モル%、好ましくは15~30モル%、より好ましくは18~27モル%
- (iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位：

* 共重合体ゴムとしては具体的には、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソプレン-アクリロニトリル共重合体ゴムなどを水素化したもの；ブタジエン-メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合体ゴムなど、およびこれらを水素化したもの；ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルクロロアセテート-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルノルボルネン-アクリロニトリル共重合体ゴムなどが例示される。

【0011】ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのムーニー粘度は10~150であることが好ましい。ムーニー粘度が低過ぎると良好な機械的強度を有する成形体を得ることができず、逆に、ムーニー粘度が高過ぎると射出成型その他の成形が困難となる。より好ましいムーニー粘度は40~100である。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中の結合不飽和ニトリル単量体単位の量は、耐油性からみて、好ましくは5~60重量%、より好ましくは10~50重量%である。また、エチレン性不飽和モノマー量は0~30重量%、好ましくは0~10重量%である。

【0012】本発明で用いるフッ素ゴムは、下記の

- (i)、(ii) および (iii) の三成分または下記の (i)、(ii)、(iii) および (IV) の四成分からなる。

- (iv) テトラフルオロエチレン単位：2~60モル%、好ましくは4~50モル%、より好ましくは4~40モル%；ならびに、特開平6-248027に記載される下記組成（II）を有するフルオロエラストマー（以下、フッ素ゴム（II）という）および下記組成（III）を有するフルオロエラストマー（以下、フッ素ゴム（III）という）が挙げられる。

【0014】組成（II）

- (i) フッ化ビニリデン単位：42~80モル%
- (ii) ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位：16~30モル%、および
- (iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位：2~30モル%；

【0015】組成（III）

(i) フッ化ビニリデン単位：70～98モル%
 (ii) ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位：0～16モル%

(iii) 2～4個の炭素原子を有するオレフィン単位：1～30モル%

【0016】本発明で用いるフッ素ゴム中の成分(ii)の中のパーフルオロアルキルビニルエーテルとしては、1～3個の炭素原子を有するアルキル基を有するパーフルオロアルキルビニルエーテル、すなわち、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテルおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルが挙げられる。また、パーフルオロアルキルビニルエーテルとしては、アルコキシ置換基を有する1～3個の炭素原子を有するアルキル基をもつパーフルオロアルキルビニルエーテル、例えばパーフルオロ(2-n-プロポキシ)-プロピルビニルエーテル、パーフルオロ(2-メトキシ)-プロピルビニルエーテル、パーフルオロ(3-メトキシ)-プロピルビニルエーテル、パーフルオロ(2-メトキシ)-エチルビニルエーテルなども用いることができる。

【0017】本発明で用いられるフッ素ゴム中の成分(iii)である2～4個の炭素原子を有するオレフィンは下記式(1)

【化1】



【0018】で表されるオレフィンおよびその誘導体を包含する。式(1)において、R¹、R²、R³およびR⁴は水素原子または1もしくは2個の炭素原子を有するアルキル基であって、R¹、R²、R³およびR⁴の合計炭素数は2以下である。但し、R¹、R²およびR³が水素のとき、R⁴はパーフルオロアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基であってもよく、また、R¹およびR²が水素のとき、=C(R³)(R⁴)は=C(CH₃)(COOCH₃)であってもよい。上記のようなオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、スチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらのオレフィンの中でもエチレンが好ましい。

【0019】本発明で用いるフッ素ゴムのムーニー粘度は5～90であることが好ましく、20～90の範囲がより好ましい。フッ素ゴムのムーニー粘度が低過ぎると、得られる加硫ゴムの機械的強度が低く、また、ムーニー粘度が高過ぎると成形加工性が低下する。フッ素ゴムとして、前記フッ素ゴム(I)、(II)および(III)を用いると、求核性試薬、例えばアミンおよびアミン含有油、および極性溶媒、例えばアルコールに対する耐性

がよい加硫ゴムが得られる。

【0020】本発明のゴム組成物において、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとの配合比は20/80～80/20(重量比)の範囲内で、ゴム組成物の使用目的に応じて適宜決めることができる。後記実施例に示されるように、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと上記特定のフッ素ゴムとをブレンドすると、得られるゴム組成物の引張強さおよび耐寒性は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム単独の引張強さおよび耐寒性と、フッ素ゴム単独の引張強さおよび耐寒性から相加平均として計算される値よりも良好な値を示す。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとフッ素ゴムとの配合比が上記範囲を外れると、得られる加硫ゴムの特性はニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの特性またはフッ素ゴムの特性に近いものとなり、ブレンドによる耐寒性および引張強さの向上効果が達成されなくなる。

【0021】本発明のゴム組成物には、通常、多くのゴム成分に配合されるように、加硫剤、加硫促進剤、補強剤(カーボンブラック、シリカ、タルクなど)、充填剤(炭酸カルシウム、クレーなど)、可塑剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤などを配合することができる。また、本発明のゴムの組成物には、必要に応じて、アクリルゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPM)、天然ゴム、ポリイソプレンゴムなどを配合することもできる。

【0022】加硫系としてはニトリル基含有高飽和共重合体とフッ素ゴム両成分の共通の加硫系の使用が好ましいが各ゴム成分に固有の加硫系を使用することもできる。普通の加硫系として用いられる有機過酸化化合物加硫剤としては、例えば、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-t-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-t-ブチルパーオキシヘキシン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、p-クロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカルボナート、t-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。

【0023】有機過酸化化合物加硫剤とともに、トルメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、メタフェニレンビスマレイミドなどの多官能性化合物やp-キノンジオキシムなどの加硫助剤を併用することができる。

【0024】ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム固有の加硫系である公知の硫黄または硫黄供与性有機化合物と加硫促進剤との組合せを用いることもできる。硫黄系加硫剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド

硫黄、表面处理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、N, N' -ジチオービス（ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2）、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄化合物；さらに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾールなどを挙げることができる。これらの硫黄系加硫剤に加えて、亜鉛華、ステアリン酸などの加硫促進剤；さらに、グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、ザンテート系などの他の加硫促進剤を使用することができる。

【0025】フッ素ゴム固有の加硫系である酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどの金属酸化物とヘキサメチレンジアミンのカルバミン酸塩、N, N' -ビス（シンナミリデン-1, 6-ヘキシレンジアミン）、N, N' -ジサリチリデン-1, 2-アルカンジアミン等のジアミンのブロック化誘導体などの組合せを用いることもできる。

【0026】その他、フッ素ゴム固有の加硫系として、米国特許3, 876, 654、同4, 259, 463およびヨーロッパ特許出願335, 705に記載されているようなイオン系、すなわち架橋剤および加硫促進剤からなる加硫系を用いて加硫することができる。代表的な架橋剤としては、ジ-、トリ-およびテトラヒドロキシ-ベンゼン、-ナフタレン、-アントラセンなどの芳香族ポリヒドロキシ化合物、および脂肪族ポリヒドロキシ化合物が挙げられる。また、二価の脂肪族、環状脂肪族、芳香族基、または酵素、硫黄もしくはカルボニルなどを介して2個の芳香族環が結合しているビスフェノール化合物を用いることもできる。これらに組合せて用いられる代表的な加硫促進剤としてはホスホニウムおよびアミノホスホニウム第四級塩が挙げられる。

【0027】さらに、金属せっけん／硫黄系、トリアジン／ジチオカルバミン酸塩系、ポリカルボン酸／オニウム塩系、ポリアミン系（ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチレンジアミンカルバメート、トリエチレンジアミンなど）、安息香酸アンモニウム塩系などの加硫剤も必要に応じて併用できる。

【0028】加硫剤の使用量は特に限定されないが、通常、ゴム成分100重量部当り、0.10～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。本発明のゴム組成物の製造方法は特に限定されないが、通常は、ロール、バンバリーミキサーなどの通常の混合機により原料ゴムと加硫系、その他の配合剤とを混練・混合することによってゴム組成物を製造する。ゴム組成物は目的に応じた形状に成形され、通常に加硫機を用いて最終のゴム製品とされる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および％は特に断りのないかぎり重量基準である。ゴム組成物加硫品の特性は以下のように測定した。日本工業規格JIS K6301に従い、各実施例および比較例の配合処方によって調整した未加硫ゴム組成物を170℃×20分の条件で一次加硫し、さらに150℃×4時間の条件で加硫して得られた厚さ2mmのシートから3号形ダンベルを用いて打ち抜いて試験片を作成し、引張強さ（単位：kgf/cm²）、100％引張り応力（単位：kgf/cm²）および伸び（単位：％）を測定した。また、硬さはJISスプリング式A形硬さ試験機を用いて測定した。

【0030】耐熱老化性については、試験片を空気中200℃にて70時間保持した後に、引張強さ（単位：kgf/cm²）、伸び（％）および硬さを上記と同様に測定し、それぞれ熱老化試験前の引張強さに対する変化率（％）、熱老化試験前の伸びに対する変化率（％）および熱老化試験前の硬さとの差（ポイント）にて示した。耐寒性試験については、JIS K6301に従い、ゲーマンねじり試験により評価した。ねじれ角が低温時（23℃）ねじれ角の10倍になる時の温度（T₁₀）をもって表示した（単位：℃）。温度が低いほど耐寒性がよいことを示す。

【0031】耐アミン性については、試験片をエチレンジアミン水和物に所定時間（10分、30分および60分）浸漬し、水洗し、空气中、常温で1日間風乾し、ギヤーオープン中150℃×10分間の条件で熱処理した後、JIS K6259のオゾン劣化試験の表面状態観察指標に準じて、試験片表面の亀裂発生状態を評価した。NCは亀裂なし、Aは亀裂小数、Bは亀裂多数、Cは亀裂無数をそれぞれ示す。

【0032】実施例1、2および比較例1～4

（イ）フッ素ゴム（FKM-1；上記フッ素ゴム（I1）、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロペン／エチレン＝70／20／10〔モル比〕、ムーニー粘度50）

（ロ）アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（アクリロニトリル単位36重量％）の水素化物（H-NBR、日本ゼオン（株）製Zetpol 2010；ヨウ素価11、ムーニー粘度85）

【0033】（ハ）フッ素ゴム（FKM-2；比較用フッ素ゴム、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロペン＝80／20〔モル比〕）

上記ゴム成分を用いて、表1の配合処方に従って他の配合剤とともに冷却ロールで混合してゴム配合物を得、所定条件下に加熱して加硫し、加硫品を調製した。加硫品の物性を測定した。その結果を表2に示す。

【0034】

【表1】

配合処方(重量部)

	比1	実1	実2	比2	比3	比4
H-NBR	-	40	60	100	50	-
FKM-1	100	60	40	-	-	-
FKM-2	-	-	-	-	50	100
MT-カーボン	30	30	30	30	30	30
ZnO	3	3	3	3	3	3
過酸化物質*	4	4	4	4	4	4
トリブチル锡	3	3	3	3	3	3

注 *1 過酸化物質: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 (40%)

【0035】

【表2】

加硫物の物性

	比1	実1	実2	比2	比3	比4
引張特性、硬さ						
引張強さ(kgf/cm ²)	180	200	210	210	170	190
伸び(%)	290	210	240	230	190	250
100%引張応力(kgf/cm ²)	55	46	42	34	40	50
硬さ(JIS-A)	74	72	70	66	68	71
耐熱老化性(空気加熱老化試験)						
引張強さ変化率(%)	+31	+10	+18	-75	-46	+16
伸び変化率(%)	-29	-46	-60	-96	-65	-22
硬さ変化(ポイント)	+11	+22	+28	+36	+28	+9
耐寒性(低温ねじり試験)						
T10	-8	-17	-20	-26	-12	-7
耐アミン性(メチルアミン浸漬試験)						
10分浸漬	NC	NC	NC	NC	A-1	B-1
30分浸漬	B-1	NC	NC	NC	B-2	C-3
60分浸漬	B-2	B-1	A-1	A-1	C-3	C-4

【0036】空気加熱老化試験による引張強さ変化率および伸び変化率、ならびに耐寒性(T₁₀)の評価結果を図1に示す。表2に示されるように、本発明のゴム組成物から得られる加硫物(実1、実2)は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(H-NBR)単独のゴム組成物(比2)およびフッ素ゴム(FKM-1)単独のゴム組成物(比1)と比較して、優れた引張強さを示す。

【0037】また、図1に示されるように、本願発明のゴム組成物の加硫物の耐熱老化性(引張強さ変化率、伸び変化率)は、FKM-1とH-NBRとの相加平均より上方の値を示し、一方、従来から常用されているFKM-2とH-NBRとからなるゴム組成物は相加平均より下方の値を示し、熱老化試験における引張強さおよび伸び変化率の減少が大きいことがわかる。

【0038】さらに図1にみられるように、H-NBRと従来から常用されるフッ素ゴム(FKM-2)とからなるゴム組成物(比3)の耐寒性(T₁₀)はFKM-2*

*とH-NBRとの相加平均より上方の値を示す。これとは対照的に、本発明のゴム組成物の加硫物においてはT₁₀の値がFKM-1とH-NBRとの相加平均よりも低く、耐寒性に優れていることがわかる。また、本発明のH-NBR/FKM-1ゴム組成物はH-NBR/FKM-2ゴム組成物と比較して耐塩基性にも優れている。

【0039】上記のように、従来のH-NBR/FKM-2組成物においては、耐熱老化性および耐寒性がFKM-2とH-NBRとの相加平均より劣るのとは対照的に、本願発明のH-NBR/FKM-1組成物においては、耐熱老化性および耐寒性がFKM-1とH-NBRとの相加平均より良好であることは特に注目すべきと考えられる。

【0040】

【実施態様】本発明の耐寒性フッ素ゴム組成物、すなわち、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム20~80重量%と、

- (i) フッ化ビニリデン単位 4~80モル%
- (ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位 40モル%以下
- (iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位 1~35モル%
- (iv) テトラフルオロエチレン単位 0~60モル%

からなるフッ素ゴム80~20重量%とからなることを

特徴とする耐寒性フッ素ゴム組成物の好ましい実施態様

をまとめると以下のとおりである。

【0041】(1) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価が0~100、より好ましくは0~80である。

(2) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとしては、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムの共役ジエン単位部分を水素化したもの；不飽和ニトリル-共役ジエン-エチレン性不飽和モノマー三元共重合体ゴムおよびこのゴムの共役ジエン単位部分を水素化したもの；不飽和ニトリル-エチレン性不飽和モノマー系共重合体ゴムの

【0042】(3) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムおよびイソプレン-アクリロニトリル共重合体ゴムの水素化物；ブタジエン-メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合体ゴム、およびこれらの水素化物；ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルクロロアセテート-アクリロニトリル共重合体ゴムおよびブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルノルボルネン-アクリロニトリル共重合体ゴムの中から選ばれる。

【0043】(4) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのムーニー粘度が10~150、より好ましくは40~100である。

(5) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中の結合不飽和とニトリル単量体単位の量が、5~60重量%、より好ましくは10~50重量%である。

(6) フッ素ゴムが下記組成(I)、組成(II)または組成(III)のいずれかの組成を有する。

【0044】組成(I)

(i) フッ化ビニリデン単位：4~75モル%、好ましくは10~70モル%、より好ましくは20~70モル%

(ii) ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヒドロペンタフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位：12~40モル%、好ましくは15~30モル%、より好ましくは18~27モル%

(iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位：2~35モル%、好ましくは4~30モル%および

(iv) テトラフルオロエチレン単位：2~60モル%、好ましくは4~50モル%、より好ましくは4~40モル%

【0045】組成(II)

(i) フッ化ビニリデン単位：42~80モル%

(ii) ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの中から選ばれた少なくとも一種の単

量体単位：16~30モル%、および

(iii) 2~4個の炭素原子の有するオレフィン単位：2~30モル%

【0046】組成(III)

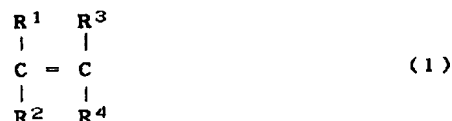
(i) フッ化ビニリデン単位：70~98モル%

(ii) ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体単位：0~16モル%

(iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィン単位：1~30モル%

【0047】(7) フッ素ゴム中の(iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィンは下記式(1)

【化2】



【0048】で表されるオレフィンおよびその誘導体の中から選ばれる。式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子または1もしくは2個の炭素原子を有するアルキル基であって、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の合計炭素数は2以下である。但し、 R^1 、 R^2 および R^3 が水素のとき、 R^4 はパーフルオロアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基であってもよく、また、 R^1 および R^2 が水素のとき、 $=C(R^3)(R^4)$ は $=C(CH_3)(COOCH_3)$ であってもよい。

【0049】(8) フッ素ゴム中の(iii) 2~4個の炭素原子を有するオレフィンがエチレンである。

(9) フッ素ゴムのムーニー粘度が5~90、より好ましくは20~90である。

(10) ゴム成分100重量部当たり0.10~1.0重量部の有機過酸化物またはポリヒドロキシ化合物もしくはビスフェノール化合物の中から選ばれた加硫剤を含む。

【0050】

【発明の効果】ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、フッ化ビニリデン単位とオレフィン単位とを含む特定のフッ素ゴムとからなる本発明のゴム組成物の加硫品は、良好な耐油性、耐熱性、強度特性、耐化学薬品性、耐塩基性などを有するとともに、優れた耐寒性および耐熱老化性を有する。上記のような特性をもつ加硫品は各種自動車部品；ホース、ベルトおよびダイヤフラム；燃料ホース；Oリング、シャフトシール、ガス・油井掘削用パッカー、BOP（ブロー・アウト・プリベンター）などのシール材；原油ポンプ用ケーブル；地熱発電性ゴム部材などとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(H-NBR)とフッ素ゴム(FKM)との配合比と、ゴム組成物加硫品の耐熱老化性および耐寒性(T_{10})との関係を示すグラフである。

【図1】

